




F 53680 BH




OLIGOMERISATION CATALYST, A METHOD FOR PRODUCTION AND THE USE THEREOF

Patent number: WO0137989
Publication date: 2001-05-31
Inventor: WALTER MARC (DE); HEIDEMANN THOMAS (DE)
Applicant: BASF AG (DE); WALTER MARC (DE); HEIDEMANN THOMAS (DE)
Classification:
- **international:** B01J27/00
- **european:** C07C2/10; B01J23/755; B01J27/043; B01J37/20
Application number: WO2000EP11344 20001116
Priority number(s): DE19991057173 19991127

Also published as:

 WO0137989 (A3)
 DE19957173 (A1)
 EP1244518 (B1)

Cited documents:

 EP0272970
 US2794842
 US3959400
 FR2641477

Abstract of WO0137989

The invention relates to a method for the production of an oligomerisation catalyst for olefins with 2 to 6 carbon atoms, comprising treating aluminium oxide with a nickel compound and a sulphur compound. The treatment may occur simultaneously, or with the nickel compound first and, subsequently, with the sulphur compound. The catalyst obtained thus, is finally dried and calcified, whereby said prepared catalyst, as obtained, is adjusted to give a molar ratio of sulphur to nickel of from 0.25: 1 to 0.38: 1. The catalyst and its use are also disclosed.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
31. Mai 2001 (31.05.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/37989 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: B01J 27/00

[FR/DE]; Hans-Holbein-Strasse 5d, 67227 Frankenthal
(DE). HEIDEMANN, Thomas [DE/DE]; Hinter den
Gärten 9, 69469 Weinheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/11344

(22) Internationales Anmeldedatum:
16. November 2000 (16.11.2000)

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): CN, JP, KR, SG, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

(30) Angaben zur Priorität:
199 57 173.2 27. November 1999 (27.11.1999) DE

Veröffentlicht:
— Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WALTER, Marc

(54) Title: OLIGOMERISATION CATALYST, A METHOD FOR PRODUCTION AND THE USE THEREOF

(54) Bezeichnung: OLIGOMERISIERUNGSKATALYSATOR, VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG UND SEINE VER-
WENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of an oligomerisation catalyst for olefins with 2 to 6 carbon
atoms, comprising treating aluminium oxide with a nickel compound and a sulphur compound. The treatment may occur simultane-
ously, or with the nickel compound first and, subsequently, with the sulphur compound. The catalyst obtained thus, is finally dried
and calcified, whereby said prepared catalyst, as obtained, is adjusted to give a molar ratio of sulphur to nickel of from 0.25: 1 to
0.38: 1. The catalyst and its use are also disclosed.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung eines Oligomerisierungskatalysators für Olefine mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen,
bei dem man Aluminiumoxid mit einer Nickelverbindung und einer Schwefelverbindung beaufschlagt, und zwar gleichzeitig oder
zuerst mit der Nickelverbindung und danach mit der Schwefelverbindung, und den so erhaltenen Katalysator anschließend trocknet
und calciniert, wobei man auf diese Weise im fertigen Katalysator ein molares Verhältnis von Schwefel zu Nickel von 0,25 : 1 bis
0,38 : 1 einstellt. Auch der Katalysator und seine Verwendung werden beschrieben.

WO 01/37989 A2

Oligomerisierungskatalysator, Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Oligomerisierungskatalysators für Olefine mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, bei dem man Aluminiumoxid mit einer Nickelverbindung und einer Schwefelverbindung beaufschlagt, und zwar gleichzeitig oder zuerst mit der Nickelverbindung und danach mit der Schwefelverbindung, und den so erhaltenen Katalysator anschließend trocknet und calciniert.

Weiterhin betrifft die Erfindung die so hergestellten Katalysatoren und ein Verfahren zur Herstellung von Oligomeren von Olefinen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen oder von Gemischen dieser Olefine.

Olefine mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und deren Gemische, insbesondere Olefine mit 4 Kohlenstoffatomen, stehen in großen Mengen sowohl aus FCC-Anlagen als auch aus Steamcrackern zur Verfügung. Der jeweilige C₄-Schnitt, d.h. das Gemisch aus Butenen und Butanen eignet sich nach Abtrennung des Isobutens sehr gut zur Herstellung von Oligomeren, insbesondere Octenen und Dodecenen. Sowohl die Octene als auch Dodecene werden nach Hydroformylierung und nachfolgender Hydrierung zu den entsprechenden Alkoholen z.B. für die Herstellung von Weichmachern oder Tensidalkoholen verwendet.

Für den Einsatz als Weichmacheralkohol spielt der Verzweigungsgrad für die Eigenschaften des Weichmachers eine ausschlaggebende Rolle. Der Verzweigungsgrad wird durch den ISO-Index beschrieben, der die mittlere Zahl der Methylverzweigungen in der jeweiligen Fraktion angibt. So tragen z.B. n-Octene mit 0, Methylheptene mit 1 und Dimethylhexene mit 2 zum ISO-Index einer Fraktion bei. Je niedriger der ISO-Index ist, um so linearer sind die Moleküle in der jeweiligen Fraktion aufgebaut. Je höher die Linearität, d.h. je niedriger der ISO-Index ist, um so höher sind die Ausbeuten in der Oxierung und umso besser sind die Eigenschaften des damit hergestellten Weichmachers. Ein niedriger ISO-Index wirkt sich etwa bei Weichmachern dahingehend aus, dass sie weniger flüchtig sind, und PVC zeigt ein verbessertes Bruchverhalten bei Kälte, wenn es solche Weichmacher enthält.

Die Oligomerisierung wird großtechnisch entweder homogen- oder heterogenkatalytisch ausgeführt.

Bei der heterogen-katalytischen Arbeitsweise kennt der Stand der Technik bereits nickel- und schwefelhaltige Aluminiumoxid-Katalysatoren. Die JP-B 74/3489 (Nippon Oil Co. Ltd.) beschreibt die Verwendung von Nickelsulfid auf Aluminiumoxid als Katalysator für 5 die Herstellung von niederen Olefinpolymeren.

In vielen Fällen werden Nickel und Sulfat in Form von Nickelsulfat auf den Träger aufgebracht, wodurch sich im fertigen Katalysator normalerweise Ni:S-Verhältnisse um den Wert 1 ergeben: Der 10 US-A 2 794 842 (Phillips Petroleum Co.) kann man die Polymerisation von Olefinen unter Verwendung von Nickelsulfat auf einem Aluminiumoxid-Träger entnehmen. In der US-A 3 959 400 (Mobil Oil Corp.) wird ein Verfahren vorgestellt, bei dem die katalytische Dimerisierung von Olefinen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen an Aluminiumoxiden erfolgt, die mit Nickelsulfat belegt wurden. Die 15 FR-A 2 641 477 (Institut Francais du Petrole) lehrt die Dimerisierung von Olefinen anhand eines Aluminiumoxids, dass mit Nickelsulfat beaufschlagt wurde. Die US-A 4 511 750 (Chevron Research Co.) beschreibt die Oligomerisierung niederer Olefine mit- 20 tels Nickelsulfat auf einem porösen anorganischen Oxid, beispielsweise Aluminiumoxid.

Aus der JP-A 73/85506 (Koa Sekiyu K.K.) ist ein Verfahren zur Herstellung von Octenen bekannt, bei dem man einen Katalysator 25 auf Basis von Nickeloxid/Siliciumdioxid, Nickeloxid/Aluminiumoxid oder Nickeloxid/Siliciumdioxid/Aluminiumoxid einsetzt, der mit einem Metallsalz versetzt wurde. Das Metallsalz kann dabei ein Sulfat sein.

30 Katalysatoren, deren Ni:S-Verhältnisse vom Wert 1 abweichen, sind ebenfalls bekannt:

Die US-A 5 883 036 (Koa Oil Co. Ltd.) und die JP-A 98/101586 lehren die Herstellung eines mit Sulfationen und Nickeloxid beauf- 35 schlagten Aluminiumoxids als Katalysators für die Olefinoligomerisierung. Die Belegung mit den Sulfationen erfolgt vor der Belegung mit dem Nickeloxid.

Aus der EP-B 272 970 (Institut Francais du Petrole) ist ein Verfahren zur Dimerisierung monoolefinischer Kohlenwasserstoffe bekannt, bei dem ein Aluminiumoxid mit einem bestimmten Gehalt an Sulfationen und mit von 0,5 bis 15 Gew.-% Nickel verwendet wird. Darüberhinaus liegen die molaren Verhältnisse von Schwefel und Nickel in dem Katalysator bei 0,4 : 1 bis 0,8 : 1. Bei der Her- 45 stellung dieses Katalysators lässt man entweder die Sulfationenquelle und die Nickelionenquelle gleichzeitig auf das Aluminiumoxid einwirken, trocknet anschließend und calciniert. Alternativ

belegt man das Aluminiumoxid mit einem wärmezersetzlichen Nickel-
salz, trocknet, calciniert und bringt danach die Sulfationen auf.

Die Dimerenselektivität und der Alkylketten-Verzweigungsgrad der
5 mit den bekannten Katalysatoren auf Basis Schwefel- und Nickel-
haltiger Aluminiumoxide hergestellten Olefinoligomeren kann je-
doch noch nicht befriedigen.

Der vorliegenden Erfindung lagen daher derartige Katalysatoren
10 als Aufgabe zugrunde, mit denen bei guten Olefinumsätzen höhere
Dimerenselektivität und höhere Grade der Linearität der Alkyl-
gruppen erreicht werden können.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren
15 zur Herstellung eines Oligomerisierungskatalysators für Olefine
mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, bei dem man Aluminiumoxid mit ei-
ner Nickelverbindung und einer Schwefelverbindung beaufschlagt,
und zwar gleichzeitig oder zuerst mit der Nickelverbindung und
danach mit der Schwefelverbindung, und den so erhaltenen Kataly-
20 sator anschließend trocknet und calciniert, wobei man auf diese
Weise im fertigen Katalysator ein molares Verhältnis von Schwefel
zu Nickel von 0,25 : 1 bis 0,38 : 1 einstellt.

Daneben wurden die derart erhältlichen neuen Katalysatoren und
25 ein Verfahren zur Herstellung von Oligomeren von Olefinen mit 2
bis 6 Kohlenstoffatomen oder von Gemischen dieser Olefine gefun-
den.

Unter "Oligomeren" werden hierin Dimere, Trimere und höhere
30 Oligomere der Olefine mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen verstanden.
Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere zur Her-
stellung von Dimeren dieser Olefine.

Der erfindungsgemäße Katalysator kann auf verschiedenen Wegen
35 hergestellt werden, beispielsweise durch

- a) Co-Fällung aus Lösungen, die die Katalysator-Bestandteile in
gelöster Form enthalten: der Niederschlag wird gewaschen, ge-
trocknet, verformt und calciniert (vgl. dazu etwa DE-A 43 39
40 713), oder
- b) durch Tränken des Aluminiumoxids, das als Pulver oder bereits
verformt vorliegt, mit einer Lösung der Nickel- und der
Schwefelverbindung und anschließendes Trocknen und Calcinie-
45 ren des erhaltenen Produkts.

Man stellt die erfindungsgemäßen Katalysatoren vorzugsweise nach der Variante b) her und zwar unter Verwendung von vorgefertigten Aluminiumoxid-Formkörpern, beispielsweise Kugeln und vor allem Stränge oder Sternenstränge mit einem größten Durchmesser von 1
5 bis 3 mm. Die vorstehende Größenangabe ist lediglich beispielhaft und stellt keine Einschränkung des Gegenstandes der vorliegenden Erfindung dar. In stückiger Form erhält man den Aluminiumoxid-Träger, indem man den Aluminiumoxid-Vorläufer oder das aus diesem durch Calcinieren erhaltene Pulver den jeweiligen Anforderungen
10 entsprechend in an sich bekannter Weise verformt (vgl. Handbook of Heterogenous Catalysis, Vol. 1, Seite 80 ff.).

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der bei der Katalysatorherstellung verwendeten Aluminiumoxide hängen bekannterma-
15 Ben stark von deren Herkunft ab. Sie sind in sich bekannter Weise zugänglich als auch kommerziell erhältlich. Man erhält sie etwa durch Calcinieren von Aluminiumoxid-Vorläufern wie Böhmit und Hydrargillit.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren verwendet man vorzugsweise γ -Aluminiumoxid, η -Aluminiumoxid sowie deren Ge-
mische, wie sie etwa von den Firmen BASF, Condea, Alcoa, Grace und Rhone-Poulenc kommerziell erhältlich sind. Bevorzugt sind Aluminiumoxid-Träger, die überwiegend und vor allem vollständig
20 aus γ -Aluminiumoxid bestehen. Vorzugsweise haben diese Aluminiumoxide ein Wasseraufnahmevermögen von mehr als 0,4 ml/g und eine BET-Oberfläche von mehr als 150 m²/g. Weiterhin bevorzugt werden derartige Aluminiumoxide mit einem Gehalt von weniger als 0,2
25 Gew.-% Na₂O eingesetzt. Außerdem bevorzugt werden derartige Aluminiumoxide mit einem Gehalt von weniger als 0,2 Gew.-% Fe₂O₃ einge-
30 setzt.

Das Aluminiumoxid beaufschlagt man mit der Nickelverbindung und der Schwefelverbindung besonders zweckmäßig durch Tränken mit den
35 Lösungen dieser Verbindungen.

Beim Tränken setzt man die Schwefelverbindung und die Nickelverbindung vorzugsweise als deren Lösung insbesondere in Wasser und nachgeordnet in organischen polaren Lösungsmittel, z.B. Alkoholen
40 wie Methanol und Ethanol, oder Gemischen der geeigneten Lösungsmittel ein.

Als Schwefelverbindung eignen sich Sulfate und alle solche Verbindungen des Schwefels, die sich beim Erhitzen in Gegenwart von
45 Sauerstoff oder von Sauerstoff enthaltenden Gasgemischen wie Luft unter den Calcinierungsbedingungen in Sulfat überführen lassen, beispielsweise die Sulfide. Vorzugsweise verwendet man wasserlös-

liche Sulfate wie Ammoniumsulfat, das sich bei ca. 250°C zersetzt und vor allem Schwefelsäure.

Als Nickelverbindung eignen sich alle Verbindungen des Nickels, die sich beim Erhitzen in Gegenwart von Sauerstoff oder von Sauerstoff enthaltenden Gasgemischen wie Luft unter den Calcinationsbedingungen in eine oxidische Form des Metalls überführen lassen. Vorzugsweise verwendet man als Nickelverbindung wasserlösliche Nickelsalze, beispielsweise mit organischem Anion wie das Formiat, Oxalat, Acetylacetonat oder das 2-Ethylhexanoat und vor allem gegebenenfalls hydratisiertes Nickelnitrat.

Beim Tränken verrührt man das Aluminiumoxid vorzugsweise mit einer Lösung, die genau diejenigen Stoffmengen an Nickelverbindung und Schwefelverbindung enthält, mit denen das Aluminiumoxid beaufschlagt werden soll. Dabei wählt man das Volumen der Lösung vorteilhafterweise so, dass es gerade dem Wasseraufnahmevermögen des Aluminiumoxids entspricht.

Alternativ können die Nickel- und die Schwefelverbindung auch durch mehrere Tränkschritte aufgebracht werden, nach denen die erhaltene Katalysator-Vorstufe jeweils getrocknet wird.

Wird die Schwefelverbindung erfindungsgemäß erst nach der Nickelverbindung auf das Aluminiumoxid aufgebracht, so arbeitet man vorzugsweise so, dass man das mit der Nickelverbindung beaufschlagte Aluminiumoxid zuvor bei 50 bis 200°C trocknet.

Im übrigen verfährt man beim Tränken des Aluminiumoxids in an sich bekannter Weise (vgl. hierzu etwa die EP-B 272 970).

Der getränkte Katalysator wird anschließend getrocknet, und zwar vorzugsweise unter Luft und bei 50 bis 200°C.

Das Calcinieren wird in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre, vorzugsweise unter Luft durchgeführt. Die Temperatur für das Calcinieren liegt normalerweise im Bereich von 300 bis 600°C. Beim Calcinieren wird aus der Nickelverbindung und der Schwefelverbindung die katalytisch wirksame oxidische Nickel- und Schwefelhaltige Aktivmasse gebildet.

Lässt man entgegen der Erfindung erst die Schwefelverbindung und dann die Nickelverbindung auf das Aluminiumoxid einwirken, so erhält man bei der Oligomerisierung unerwünscht hohe ISO-Indizes.

6

Die auf diese Weise hergestellten neuen Katalysatoren werden vor ihrer Verwendung bei der Oligomerisierung zweckmäßigerweise einer Konditionierung im trockenen Stickstoffstrom, z.B. bei Atmosphärendruck und Temperaturen von 20 bis 500°C, vorzugsweise 100 bis 250°C unterworfen, um Feuchtigkeitsspuren (etwa aus der Luft) aus dem Katalysator zu entfernen.

Das mittels Elementaranalyse ermittelte molare Verhältnis von Schwefel und Nickel im erfindungsgemäßen Katalysator beträgt vorzugsweise 0,28 : 1 bis 0,35 : 1. Oberhalb dieses Bereiches nimmt normalerweise die Dimerenselektivität, darunter in der Regel die Katalysatoraktivität deutlich ab.

Das erfindungsgemäße Oligomerisierungsverfahren eignet sich besonders für Gemische von Olefinen mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen. Vor allem eignet es sich für die Umsetzung von Gemischen, die Olefine mit 4 Kohlenstoffatomen enthalten, insbesondere Kohlenwasserstoffströme, die 1-Buten und/oder 2-Buten und Butan enthalten und die im Wesentlichen von Isobuten frei sind, zu Dodecenen und insbesondere zu Octenen. Geeignete Kohlenwasserströme mit Olefinen mit 4 Kohlenstoffatomen sind z.B. Gemische mit folgender Zusammensetzung:

Butane	10 bis 90 Gew.-%
25 Butene	10 bis 90 Gew.-%,

wobei die Buten-Fraktion folgende Zusammensetzung haben kann:

1-Buten	1 bis 50 Gew.-%
30 cis-2-Buten	1 bis 50 Gew.-%
trans-2-Buten	1 bis 99 Gew.-%
iso-Buten	1 bis 5 Gew.-%

Als besonders bevorzugter Einsatzstoff wird das sogenannte Raffinat II verwendet. Es handelt sich dabei um ein Buten-haltiges C₄-Kohlenwasserstoffgemisch, wie es aus dem C₄-Schnitt von Crackern erhalten wird, nachdem höher ungesättigte Kohlenwasserstoffe, wie Diolefine, insbesondere 1,3-Butadien, oder Acetylen und danach das enthaltene Isobuten abgetrennt worden sind. Eine typische Zusammensetzung für Raffinat II ist z.B.:

iso-, n-Butan	26 Gew.-%
iso-Buten	1 Gew.-%
1-Buten	26 Gew.-%
45 trans-2-Buten	31 Gew.-%
cis-2-Buten	16 Gew.-%

Die C₄-Kohlenwasserstoffströme können z.B. in an sich etwa aus der DE-A 39 14 817 bekannten Weise von Butadien, schwefelhaltigen und sauerstoffhaltigen Verbindungen wie Alkoholen, Aldehyden, Ketonen oder Ethern, durch selektive Hydrierung bzw. Absorption an einem Molekularsieb befreit werden.

Die Oligomerisierungsreaktion findet vorzugsweise von 30 bis 140°C und insbesondere von 30 bis 120°C und einem Druck vorzugsweise von 15 bis 100 bar und insbesondere von 20 bis 70 bar statt. Der Druck wird dabei zweckmäßig so ausgewählt, dass bei der eingestellten Temperatur das Einsatzkohlenwasserstoffgemisch flüssig oder im überkritischen Zustand vorliegt. Der Reaktor ist in der Regel ein mit dem Katalysator beschickter zylindrischer Reaktor, der von dem flüssigen Reaktionsgemisch z.B. von oben nach unten durchströmt wird. Das erfindungsgemäße Oligomerisierungsverfahren kann in einem einzelnen Reaktor bis zum gewünschten Endumsatz der Butene durchgeführt werden, wobei der Oligomerisierungskatalysator in einem einzigen oder mehreren Festbetten im Reaktor angeordnet sein kann. Alternativ kann zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Reaktorkaskade aus mehreren, vorzugsweise zwei, hintereinander geschalteten Reaktoren eingesetzt werden; beim Passieren des bzw. der dem letzten Reaktor der Kaskade vorgeschalteten Reaktors bzw. Reaktoren ist es möglich, die Oligomerisierung der Kohlenwasserstoffe im Reaktionsgemisch nur bis zu einem Teilumsatz zu betreiben und der gewünschte Endumsatz wird erst beim Passieren des Reaktionsgemisches durch den letzten Reaktor der Kaskade erzielt. In den einzelnen Reaktoren der Reaktorkaskade kann der Oligomerisierungskatalysator in einem einzigen oder in mehreren Katalysatorfestbetten angeordnet sein. Weiterhin können in den einzelnen Reaktoren der Reaktorkaskade unterschiedliche Reaktionsbedingungen hinsichtlich Druck und/oder Temperatur im Rahmen der obengenannten Druck- und Temperaturbereiche eingestellt werden. Außerdem ist es möglich, in den einzelnen Reaktoren der Kaskade unterschiedliche Oligomerisierungskatalysatoren einzusetzen, obgleich die Anwendung des gleichen Katalysators in sämtlichen Reaktoren der Kaskade bevorzugt wird.

Von einer einstufigen Reaktionszone wird gesprochen, wenn ein einziger Oligomerisierungsreaktor eingesetzt wird oder wenn eine Reaktorkaskade verwendet wird, in deren Reaktoren der gleiche Oligomerisierungskatalysator eingesetzt wird.

Werden in den einzelnen Reaktoren der Kaskade unterschiedliche Oligomerisierungskatalysatoren angewandt, wird dies als mehrstufige Reaktionszone bezeichnet.

Man kann man die Oligomerisierung unter überkritischen Bedingungen in bezug auf das Einsatzmaterial durchführen, wobei man vorzugsweise keine zusätzlichen Lösungsmittel verwendet, die sich nicht im überkritischen Zustand befinden.

5

Nach dem Verlassen der ein- oder mehrstufigen Reaktionszone werden die gebildeten Oligomere in an sich bekannter Weise von den nicht umgesetzten Kohlenwasserstoffen getrennt und diese Kohlenwasserstoffe vollständig oder zum größten Teil in an sich bekannter Weise zurückgeführt (vgl. etwa die WO-A 95/14647).

10

Das erfindungsgemäße Oligomerisierungsverfahren kann adiabatisch oder isotherm durchgeführt werden.

15 Im technischen Sinne wird unter einer adiabatischen Reaktionsführung oder Betriebsweise eine Reaktionsführung oder Betriebsweise verstanden, bei der, abgesehen von dem durch natürliche Wärmeleitung und Wärmeabstrahlung vom Reaktor an die Umgebung abgegebenen Teil der Reaktionswärme, die gesamte Reaktionswärme vom Reaktionsgemisch aufgenommen und mit diesem aus dem Reaktor abgeführt wird.

Bei der isothermen Reaktionsführung im technischen Sinne wird dagegen der Austrag der Reaktionswärme aus dem Reaktor mittels 25 Kühl- oder Thermostatisierungsvorrichtungen über das durch natürliche Wärmeleitung oder Wärmeabstrahlung gegebene Maß hinaus gezielt forciert, wobei die Reaktionswärme in der Regel zunächst von einem Wärmeträgermedium, dem Kühlmittel, aufgenommen wird, bevor sie an die Umgebung abgegeben oder, beispielsweise bei Verwendung 30 von Wärmetauschern, zur Erwärmung von Stoffen oder zur Energiegewinnung, genutzt wird (vgl. etwa die WO-A 95/14647).

Die Auftrennung der Oligomeren erfolgt in an sich bekannter Weise, vor allem durch fraktionierte Destillation, insbesondere 35 zu den gewünschten Octen- und Dodecenfraktionen, die als Ausgangsmaterialien für die Hydroformylierung zur Herstellung der Weichmacheralkohole Nonanol und Tridecanol dienen. Aufgrund der geringen Verzweigung der Ausgangsoligomeren weisen die daraus hergestellten höheren Alkohole hervorragende Eigenschaften für 40 die Herstellung von Weichmachern und Tensiden auf.

Beispiele

I. Katalysatoren

45

Für die Herstellung der Katalysatoren kamen die in Tabelle 1 zusammengestellten γ -Aluminiumoxid-Träger zum Einsatz.

Es wurde γ -Aluminiumoxid vom Typ "D10-10" der Firma BASF oder vom 5 Typ "Pural" der Firma Condea verwendet.

10

15

20

25

30

35

40

45

Tabelle 1: Für die Herstellung der Katalysatoren verwendete γ -Aluminiumoxid-Träger

Kat-Bez*	Form	Wasserauf- nahme- Vermögen [ml/g]	Schüttge- wicht [g/l]	Glühverlust [Gew.-% bei und 900 °C]	BET-Ober- fläche [m ² /g]
A	1,5 mm-Stränge	0,45	760	7,6	255
B	1,5 mm-Stränge	0,60	661	1,8	280
C	3 mm-Sternenstränge	0,76	530	1,6	202
D	1,5 mm-Stränge	0,65	661	1,8	280

*Katalysatorbezeichnung

Allgemeine Herstellvorschrift für die Katalysatoren (die zugehörigen Zahlenwerte finden sich in der anschließenden Tabelle 2)

5 Das verwendete $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ stammte von der Firma Fluka.

Zur Herstellung der Katalysatoren wurde der jeweilige Träger bei Raumtemperatur mit einer Lösung aus den unten angegebenen Mengen von 96 %-iger H_2SO_4 , 97 %-igem $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und Wasser unter
10 Rühren getränkt. Der so erhaltene Katalysator wurde 10 Stunden bei 120°C unter Luft getrocknet und 2 Stunden unter Luft bei 500°C calciniert. Danach wurden die prozentualen Anteile des Nickels („Ni“) und des Schwefels („S“) am Gesamtgewicht des erhaltenen Katalysators sowie das molare Verhältnis von Schwefel zu Nickel
15 („S:Ni“) im Katalysator ermittelt.

Der Gehalt des fertigen Katalysators an Schwefel wurde über die quantitative Infrarot-Analyse des bei der Verbrennung des Katalysators entstandenen Schwefeldioxids ermittelt. Der Gehalt an Nickel
20 kel war über ICP-Massenspektrometrie zugänglich.

25

30

35

40

45

Tabelle 2: Erfindungsgemäße Katalysatoren EK1 - EK4

Nr.	Träger	Menge Träger [g]	Tränklösung			S [Gew.-%]	Ni [Gew.-%]	S : Ni
			H ₂ SO ₄ [mmol]	Ni (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O [mmol]	Gesamt- Volumen der Lösung [ml]			
EK1	A	190	92	322	86	1,42	9,08	0,29
EK2	B	200	112	361	115	1,54	9,08	0,31
EK3	C	200	125	361	125	1,67	9,04	0,34
EK4	C	200	132	361	125	1,80	9,02	0,37

Tabelle 3: Vergleichskatalysatoren VK1 - VK4

Nr.	Träger	Menge Träger [g]	Tränklösung			S [Gew.-%]	Ni [Gew.-%]	S : Ni
			H ₂ SO ₄ [mmol]	Ni (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O [mmol]	Gesamt- Volumen der Lösung [ml]			
VK1	D	200	83	361	125	1,13	9,10	0,23
VK2	C	200	160	361	125	2,20	9,00	0,45
VK3	D	200	181	361	125	2,38	8,99	0,49
VK4	C	200	230	361	125	3,15	9,00	0,64

Vergleichskatalysator VK5 (Sulfat vor Nickel aufgebracht)

380 g Träger A wurden bei Raumtemperatur mit 171 ml einer Lösung aus 184 mmol H_2SO_4 (96 %-ig) und Wasser unter Rühren getränkt. Das Produkt wurde 3 Stunden bei 120°C unter Luft getrocknet und 2 Stunden bei 500°C unter Luft calciniert. Der so erhaltene Katalysator wurde anschließend bei Raumtemperatur mit 171 ml einer Lösung aus 644 mmol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (97 %-ig) und Wasser unter Rühren getränkt. Danach wurde der so erhaltene Katalysator 2 Stunden bei 120°C unter Luft getrocknet und 2 Stunden bei 500°C unter Luft calciniert. Anschließend wurde der prozentuale Anteil des Nickels zu 9,01 Gew.-% und der des Schwefels zu 1,40 Gew.-% sowie das molare Verhältnis von Schwefel zu Nickel zu 0,28 ermittelt.

15

II. Oligomerisierungen

Als Einsatzstoff für die Oligomerisierung von Butenen diente „Raffinat II“ folgender Zusammensetzung:

20

29,8 Gew.-%	1-Buten
31,7 Gew.-%	trans-2-Buten
17,8 Gew.-%	cis-2-Buten
2,1 Gew.-%	Iso-Buten
25 15,3 Gew.-%	n-Butan
3,1 Gew.-%	Iso-Butan
0,2 Gew.-%	Iso-Pentan

Die Umsetzung erfolgte kontinuierlich in einem thermostatisierten Rohrreaktor, dessen Reaktionsrohr eine lichte Weite von 30 mm aufwies. Der gegenüber dem Eigendruck des Raffinats II erhöhte Reaktionsdruck wurde mittels einer vorgeschalteten Reaktoreinsatzpumpe erzeugt und mittels üblicher Druckhaltevorrichtungen nach dem Reaktor reguliert. Im Reaktionsrohr wurden über 165 ml des Katalysators zunächst 24 Stunden lang bei 160°C stündlich 1500 ml trockener Stickstoff geleitet. Anschließend ließ man das Reaktionsrohr mit dem Katalysator unter Stickstoff auf 20°C abkühlen. Danach wurde bei einem Raffinat II-Druck von 20 bar die Temperatur in 24 Stunden auf 80°C erhöht und die Umsetzung bei diesen Bedingungen und einer Katalysatorbelastung von 3,35 kg Raffinat II pro Liter Katalysator und Stunde durchgeführt. Der Reaktionsausgang wurde isoliert und der Anteil der Isomeren mit 8 Kohlenstoffatomen („C₈-Selektivität“) sowie der ISO-Index der C₈-Fraktion mittels Gaschromatografie bestimmt. Tabelle 3 zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 3: Ergebnisse der Oligomerisierungen

Nr.	Katalysator	S : Ni	Umsatz Butene [Gew.-%]	C ₈ -Selektivität [Gew.-%]	ISO-Index
1	EK1	0,29	34	91	1,11
2	EK2	0,31	42	90	1,05
3	EK3	0,34	35	90	1,06
4	EK4	0,37	34	91	1,09
5	VK1	0,23	<5	Nicht bestimmt	Nicht bestimmt
6	VK2	0,45	38	87	1,11
7	VK3	0,49	36	85	1,12
8	VK4	0,64	37	86	1,27
9	VK5*	0,28	28	89	1,25

*Sulfat vor Nickel aufgebracht

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Oligomerisierungskatalysators
5 für Olefine mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, bei dem man Aluminiumoxid mit einer Nickelverbindung und einer Schwefelverbindung beaufschlagt, und zwar gleichzeitig oder zuerst mit der Nickelverbindung und danach mit der Schwefelverbindung, und den so erhaltenen Katalysator anschließend trocknet und calciniert,
10 dadurch gekennzeichnet, dass man auf diese Weise im fertigen Katalysator ein molares Verhältnis von Schwefel zu Nickel von 0,25 : 1 bis 0,38 : 1 einstellt.
2. Verfahren zur Herstellung eines Oligomerisierungskatalysators
15 für Olefine mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, bei dem man Aluminiumoxid mit einer Nickelverbindung und einer Schwefelverbindung gleichzeitig beaufschlagt und den so erhaltenen Katalysator anschließend trocknet und calciniert, dadurch gekennzeichnet, dass man auf diese Weise im fertigen Katalysator
20 ein molares Verhältnis von Schwefel zu Nickel von 0,25 : 1 bis 0,38 : 1 einstellt.
3. Verfahren zur Herstellung eines Oligomerisierungskatalysators
25 für Olefine mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, bei dem man Aluminiumoxid zuerst mit einer Nickelverbindung und danach mit einer Schwefelverbindung beaufschlagt und den so erhaltenen Katalysator anschließend trocknet und calciniert, dadurch gekennzeichnet, dass man auf diese Weise im fertigen Katalysator ein molares Verhältnis von Schwefel zu Nickel von 0,25 :
30 1 bis 0,38 : 1 einstellt.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man im fertigen Katalysator ein molares Verhältnis von Schwefel zu Nickel von 0,28 : 1 bis 0,35 : 1 einstellt.
35
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als Aluminiumoxid γ -Aluminiumoxid oder η -Aluminiumoxid oder deren Gemische verwendet.
- 40 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als Aluminiumoxid γ -Aluminiumoxid verwendet.
7. Oligomerisierungskatalysator, erhältlich nach einem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 6.
45

16

8. Verfahren zur Herstellung von Oligomeren von Olefinen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen oder von Gemischen dieser Olefine bei Temperaturen von 20 bis 280°C und einem Druck von 10 bis 300 bar, dadurch gekennzeichnet, dass man es in Gegenwart eines Katalysators gemäß Anspruch 7 durchführt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man als Olefine solche mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen einsetzt.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Gemisch von 1-Buten und/oder 2-Buten und Butan enthaltenden Kohlenwasserstoffströmen, die im Wesentlichen von Isobuten frei sind, einsetzt.

15

20

25

30

35

40

45

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
31. Mai 2001 (31.05.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/37989 A3

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B01J 27/02.** (DE). HEIDEMANN, Thomas [DE/DE]; Hinter den
21/04, 23/74, C07C 2/08 Gärten 9, 69469 Weinheim (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP00/11344** (74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (22) Internationales Anmeldedatum: 16. November 2000 (16.11.2000) (81) Bestimmungsstaaten (*national*): CN, JP, KR, SG, US.
- (25) Einreichungssprache: Deutsch (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch NL, PT, SE, TR).
- (30) Angaben zur Priorität: 199 57 173.2 27. November 1999 (27.11.1999) DE Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme (88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; Recherchenberichts: 6. Dezember 2001
67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **WALTER, Marc**
[FR/DE]; Hans-Holbein-Strasse 5d, 67227 Frankenthal
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: OLIGOMERISATION CATALYST. A METHOD FOR PRODUCTION AND THE USE THEREOF

(54) Bezeichnung: OLIGOMERISIERUNGSKATALYSATOR. VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG UND SEINE VER-
WENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of an oligomerisation catalyst for olefins with 2 to 6 carbon
atoms, comprising treating aluminium oxide with a nickel compound and a sulphur compound. The treatment may occur simultane-
ously, or with the nickel compound first and, subsequently, with the sulphur compound. The catalyst obtained thus, is finally dried
and calcified, whereby said prepared catalyst, as obtained, is adjusted to give a molar ratio of sulphur to nickel of from 0.25: 1 to
0.38: 1. The catalyst and its use are also disclosed.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung eines Oligomerisierungskatalysators für Olefine mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen,
bei dem man Aluminiumoxid mit einer Nickelverbindung und einer Schwefelverbindung beaufschlagt, und zwar gleichzeitig oder
zuerst mit der Nickelverbindung und danach mit der Schwefelverbindung, und den so erhaltenen Katalysator anschliessend trocknet
und calciniert, wobei man auf diese Weise im fertigen Katalysator ein molares Verhältnis von Schwefel zu Nickel von 0.25 : 1 bis
0.38 : 1 einstellt. Auch der Katalysator und seine Verwendung werden beschrieben.

WO 01/37989 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internatⁿ Publication No

PCT/EP 00/11344

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J27/02 B01J21/04 B01J23/74 C07C2/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 272 970 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 29 June 1988 (1988-06-29) column 1, line 30 -column 3, line 30 claims 1,2,8 ----	1-10
A	US 2 794 842 A (HOGAN J P) 4 June 1957 (1957-06-04) cited in the application ----	
A	US 3 959 400 A (LUCKI STANLEY J) 25 May 1976 (1976-05-25) cited in the application ----	
A	FR 2 641 477 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 13 July 1990 (1990-07-13) cited in the application -----	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 May 2001

Date of mailing of the international search report

06/06/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gosselin; D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Publication No

PCT/EP 00/11344

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0272970 A	29-06-1988	FR 2608594 A DE 3774255 A IL 84848 A	24-06-1988 05-12-1991 25-05-1992
US 2794842 A	04-06-1957	NONE	
US 3959400 A	25-05-1976	NONE	
FR 2641477 A	13-07-1990	NONE	

INTERNATIONAL RESEARCH REPORT

Internat. Pat. Zeichen

PCT/EP 00/11344

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B01J27/02 B01J21/04 B01J23/74 C07C2/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01J C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 272 970 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 29. Juni 1988 (1988-06-29) Spalte 1, Zeile 30 - Spalte 3, Zeile 30 Ansprüche 1,2,8	1-10
A	US 2 794 842 A (HOGAN J P) 4. Juni 1957 (1957-06-04) in der Anmeldung erwähnt	
A	US 3 959 400 A (LUCKI STANLEY J) 25. Mai 1976 (1976-05-25) in der Anmeldung erwähnt	
A	FR 2 641 477 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 13. Juli 1990 (1990-07-13) in der Anmeldung erwähnt	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. Mai 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

06/06/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Gosselin; D

INTERNATIONALES RESEARCHER-BERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. Zeichen

PCT/EP 00/11344

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0272970 A	29-06-1988	FR 2608594 A	24-06-1988
		DE 3774255 A	05-12-1991
		IL 84848 A	25-05-1992
US 2794842 A	04-06-1957	KEINE	
US 3959400 A	25-05-1976	KEINE	
FR 2641477 A	13-07-1990	KEINE	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.